Ueber die Bildung von Alkohodaten, bestimmte Verbindungen von Salzen und Alkohol, welche den Hydraten analog sind;

von

Thomas Graham.

Erst durch wiederholte Rectificationen über salzsaurem Kalk erhält man absoluten Alkohol von 0,796 spec. Gew., wenn man auch noch so langsam destillirt. Wenn es nur darauf ankömmt, vollkommen wasserfreien Alkohol zu erhalten, so scheint es am zweckmäßigsten, den Weingeist über frisch gebrannten Kalk zu destilliren; das Produkt, welches ich hierdurch erhielt, war von 0,794 spec. Gew., welches geringere spec. Gew. von einer Spur Aether herrührte, und hatte ohnerachtet der niedrigen Temp., bei welcher die Destillation vorgenommen wurde, einen brenzlichten Geruch. Das Verfahren, welches ich hierauf befolgte, gründete sich auf Leslie's Kälte erzeugenden Apparat. Eine geräumige Schale wurde mit einer dünnen Lage frischgebrannten gröblich gepülverten Kalk bedeckt, und darüber ein kleines Schälchen angebracht, welches 3 — 4 Unzen Weingeist von 0,827 spec. Gewicht enthielt. Die Vorrichtung wurde auf den Teller der Luftpumpe gestellt und darauf die Exhaustion so lange fortgesetzt, bis der Alkohol schwache Spuren von Aufwallen zeigte. Von den aus Wasser und Alkohol gemischten Dämpfen, welche nun den Recipienten füllen, kann der Kalk nur mit denen des Wassers sich verbinden, welche daher absorbirt werden, während die des Alkohols frei bleiben; nach und nach wird so alles Wasser dem Alkohol entzogen, indem immer weniger wässrige Dünste aufsteigen; im Sommer erhielt ich auf diese Weise obigen Alkohol nach 6, im Winter erst nach 7 Tagen von

0,796 spec. Gewicht. Da der Kalk eine poröse Substanz ist, welche auch etwas Alkoholdunst zu condensiren scheint, so muß man nicht einen zu großen Ueberschuß desselben anwenden, nicht mehr als das Dreifache des Gewichts des Alkohols, weil sonst der Verlust an Alkohol merklich wird. Als ich gegen 4 Unzen Alkohol 3 Pfund Kalk genommen hatte, betrug der Verlust $\frac{1}{8}$. Nach Richter's Verfahren kann man zu gleicher Zeit nur mit wenig Unzen Alkohol operiren, da, wenn man zu viel Material in die Retorte bringt, die Hitze, welche dazu nöthig ist, den Alkohol aus der Mitte der Masse zu entfernen, auch zugleich das angezogene Wasser aus dem Theile des Chloride zum Theil austreibt, der am meisten der Hitze ausgesetzt ist. Mit der Luftpumpe kann man im Allgemeinen auch nur geringe Mengen Alkohol concentriren; wenn man aber mehre Schalen mit Kalk, und in jeder ein Schälchen mit Alkohol in verschiedenen Höhen unter den Recipienten bringt, so kann man mehr erhalten, und noch leichter, wenn man eine geräumige Büchse nimmt mit mehren Klappen, welche mit gepülverten Kalk bedeckt werden und kleine Schälchen mit Alkohol enthalten. Die Büchse kann mit einer Pumpe ziemlich luftleer gemacht werden, worauf man derselben keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken braucht, und wenn man sie nach 8 bis 10 Tagen öffnet, findet man den Alkohol wasserleer. Man muß sich hüten, daß man den Apparat nicht in ein Zimmer stellt, wo die Temperatur sich zu sehr verändert, indem dann auch Alkoholdünste sich condensiren.

Man kann statt des Kalks keine Schwefelsäure anwenden, da diese auch die Alkoholdünste absorbirt, auf dieselbe Weise wie die des Wassers. Wenn man auch absoluten Alkohol mit Schwefelsäure vermischt, so wird fast eben so

viel Hitze entwickelt, als wie durch Zumischung von Wasser zu der Säure. Wenn die Säure bis 500° — 600° F. erhitzt wird, hält sie noch Alkohol zurück, also bei einer Temp., wo der Alkohol bestimmt in Dampf verwandelt seyn müßte, welches ein ähnliches Verhalten zwischen Schwefelsäure und Alkoholdunst anzeigt, als zwischen Wasser und solchen Gasen existirt, welche dasselbe im flüssigen Zustande zurückhält, wie das Ammoniak bei einer Temp., wo sie nothwendig elastische Form annehmen müßten. Aber außer dem Zurückhalten solcher Gase, kann das Wasser sie auch verdichten und absorbiren, und so kann die Schwefelsäure auch den Alkoholdampf condensiren und absorbiren.

Da der Alkohol, eben so wie das Wasser, Kälte bei seinem Verdunsten hervorbringt, so kann er in Leslie's Kälte-Apparat statt des Wassers angewendet werden. Bei genau denselben Umständen fand ich, daß ein Thermometer, dessen Kugel mit Baumwolle bedeckt war, bis zu 7° fiel, wenn diese mit Wasser, aber bis zu — 20°, wenn sie mit absolutem Alkohol befeuchtet wurde. Eine Fortsetzung des Pumpens während des Versuchs wirkt nachtheilig, so wie Aether; wenn der Alkohol aber mit ⅓ seines Gewichts Wasser vermischt ist, so zeigte sich in dieser Mischung noch dieselbe kältende Kraft, als bei absolutem Alkohol. Die Vortheile, welche die große Flüchtigkeit des Alkoholdampfes darbietet, scheinen durch die geringe latente Wärme seines Dunstes zum Theil aufgehoben zu werden. Wahrscheinlich würde eine Mischung von Alkohol und Wasser in gewissen Verhältnissen den größesten Kältegrad bei diesem Verfahren bewirken. Durch Verdünnen mit Wasser verliert die Schwefelsäure ihr Vermögen, Alkoholdunst zu absorbiren. Ist sie mit Alkoholdunst gesättigt, so färbt sie sich, giebt aber in der gewöhnlichen Temperatur, selbst im Vacur, kein Gas aus.

Nach einem Versuch scheint es mir, daß das Wasser ebenfalls die Eigenschaft besitzt, die Verdunstung des Alkohols herbeizuführen, indem es dessen Dunst absorbirt, aber in weit geringerem Grade als Schwefelsäure. Zwei Schalen, wovon die eine Alkohol, die andere reines Wasser enthielt, wurden in eine luftdichte zinnerne Büchse neben einander gestellt. Nach sechs Wochen öffnete ich den Apparat und fand in der Schale mit reinem Wasser nur ein Gemisch von Wasser und Alkohol, während der zurückgebliebene Alkohol in der andern Schale schwächer geworden war. Professor Leslie theilt mir mit, daß er schon vor längerer Zeit einen ähnlichen Versuch angestellt habe.

Das Calciumchlorid eignet sich aus denselben Gründen nicht, um bei der Concentrirung des Alkohols das Wasser zu absorbiren, als die Schwefelsäure. Es absorbirt den Dunst des absoluten Alkohols und zerfließt damit wie in Wasserdunst. Da Salze, welche durch Absorbtion von Wasserdunst zerfließlich sind, stets Hydrate bilden können, so wurde ich durch diesen Versuch geleitet, die Bildung ähnlicher Verbindungen zwischen Salzen und Alkohol zu versuchen, zu welchen ich nun übergehen will.

Die festen Verbindungen zwischen Salzen und Alkohol, welche in bestimmten Verhältnissen Statt finden und unvollkommen krystallisirbar sind, wird man zweckmäßig Alkohodate nennen können. Es gelang mir nur eine geringe Zahl derselben darzustellen, ich löste die zuvor vom Wasser befreiten Salze in absolutem Alkohol unter Erwärmen auf; beim Erkalten fielen die Alkohodate im festen Zustande nieder.

1) Calciumchlorid-Alkohodat.

Das trockne Chlorid löst sich bei 60° F. in absolutem Alkohol mit großer Leichtigkeit und unter starker Wärmeent-

wicklung, die mitunter den Siedepunkt der Lösung erreicht. Die Menge des aufgenommenen Chlorides wächst mit der Temp., und beim Siedepunkte des Alkohols (175°) nehmen 10 Th. Alkohol 7 Th. des Chlorides auf. Die Lösung ist dick, zähe, aber ganz durchsichtig, kocht bei 145° F. Die Zähigkeit nimmt durch Erkalten zu, auf der Oberfläche und an den von der Lösung genäßten Seiten des Gefäßes erscheinen große sternförmige Krystallen; wenn die Lösung aber noch so concentrirt ist, so krystallisirt sie doch nicht plötzlich, sondern allmählig in dünnen durchscheinenden farbenlosen Plättchen. Um das Alkoholat rein zu erhalten, muß man die Lösung so schwach machen, 1 Chlorid in 5 Alkohol, daß sie sich filtriren läßt, nach der Filtration concentrirt man sie dann durch Erwärmen. Es ist zu bemerken, daß man die schönsten Krystalle nicht aus verhältnißmäßig schwachen Lösungen erhält, sondern aus solchen, welche beim Siedepunkte fast gesättigt sind. Im ersten Falle sind die Krystalle zwar größer, aber sehr verworren, während man im letztern Falle, wo die Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit erscheinen, deutlich die Gestalt der Tafeln erkennen kann. Sie sind schmal, schön und zart gestreift, stellen gleichseitige Triangel dar. Im Allgemeinen stoßen 4 dieser triangulären Figuren mit ihren Spitzen zusammen, und bilden, wenn sie ähnlich, ein Quadrat, oder wie es meistens der Fall, wenn nur die entgegengesetzten Paare ähnlich sind, ein rectanguläres Parallelogram, welches durch zwei diagonale Linien in 4 Triangel getheilt ist. Dieses Zerfallen des Rectangels in triangulare Gestalten sieht man deutlich durch die Unterbrechung der Streifen und die Bildung der glänzenden diagonalen Streifen. Die Krystalle sind so weich, daß man sie nicht unbeschädigt aus dem Glase nehmen kann; an der Luft zerfließen sie schnell durch Anziehen von hygrometrischer Feuchtigkeit; die Handwärme

reicht hin, sie zu schmelzen. Bei einer Wärme von 250° verlieren sie allen Alkohol und reines Chlorid bleibt zurück. Durch Pressen zwischen feinem Papier sorgfältig getrocknet, erscheint das Alkohodat weiß wie gebleichtes Wachs aussehend, ist weich, ohne zähe zu seyn. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist:

2 At. Calciumchlorid	14
7 — Alkohol	20,125
1 At. Alkohodat	34,125.

Wenn die Alkohollösung mehr Alkohol enthält, als 10 desselben gegen 4 des Chlorides, so findet keine Krystallisation statt, welche nun nach der weitern Concentration sogleich erscheint. Wenn man die Lösung in dem Verhältniß von 10 Alkohol auf 7 Chlorid macht, oder mehr in dem Atomverhältniß der Zusammensetzung, so erscheint beim Abkühlen eine schöne sehr regelmäßige Krystallisation, und in einer kalten Nacht krystallisirt das Ganze, ohne daß eine Flüssigkeit übrig bleibt.

Wasser verhindert die Krystallisation des Alkohodates sehr, so daß bei Alkohol von 0,798 spec. Gew., wo das Wasser nur 1 8 beträgt, eine sehr undeutliche und in Alkohol von 0,827 spec. Gew. gar keine Krystallisation statt findet. Dasselbe erfolgt bei Anwendung von Calciumchlorid, wenn es auch nur noch sehr wenig Wasser enthält. Obwohl das Alkohodat völlig bei einer Temp. zersetzt wird, welche 250° F. nicht übersteigt, so kann das Chlorid den Alkohol doch in weit höhern Temperaturen zurückhalten, wenn es Wasser enthält; so fand ich mehrmals, daß Calciumchlorid, über welches Alkohol rectificirt, und das mit Wasser aus der Retorte entfernt worden war, noch die Gegenwart von Alkohol anzeigte, als es zu 400° — 500° F. einige Stunden lang im Sandbade erwärmt worden war, und als es hier keinen Gewichtsverlust mehr zeigte,

gab es in einem glühenden Tiegel noch Alkoholdunst aus, welcher mit Flamme verbrannte.

2) Alkohodat von salpetersaurer Magnesia.

Es ist schwierig, ohne ein Theil Säure zu entfernen, alles Wasser aus der salpetersauren Magnesia auszutreiben; doch schadet eine theilweise Zersetzung nicht sehr, da der Alkohol die ausgeschiedene Magnesia nicht löst, und sie durch Filtriren der Flüssigkeit entfernt werden kann. Da 4 Alkohol bei 60° F. nur 1 Salz lösen, kochender Alkohol aber mehr als die Hälfte seines Gewichts aufnimmt, so kann man dies Alkohodat leicht krystallisirt erhalten. Eine heiße Lösung, die mehr als 1 Salz gegen 5 Alkohol enthält, erstarrt beim Erkalten zu einer unregelmäßigen trocknen Masse, die härter ist als das Alkohodat des Calciumchlorides, dessen Form auch das Alkohodat der salpetersauren Bittererde zeigt, wenn es aus schwächeren Lösungen erhalten wird, meistens aber sind die Krystalle kleiner und weniger deutlich, und erscheinen in der Regel sehr klein, ohne daß man eine regelmäßige Form entdecken kann, und in aus kleinen Krystallen zusammengesetzten Blättchen, die Perlmutterglanz besitzen und sehr weiß sind. Zwischen Papier getrocknet sieht dieses Alkohodat dem vorigen ähnlich. Es sinkt in Wasser unter, schwimmt aber auf einer Salzlösung von 1,1 spec. Gew. Beim Erhitzen schmilzt es, siedet und giebt viel Alkohol aus; bei heftigem Kochen zugleich mit rothen Dämpfen; bei langsamen Trocknen verliert es aber keine Säure.

Es besteht aus

1 At. salpetersaurer Magnesia . .	9,25
9 — Alkohol	25,875
1 At. Alkohodat	35,125.

3) Alkohodat von salpetersaurem Kalk.

Man kann dieses Salz leichter wasserfrei erhalten als das Magnesianitrat. Eine in der Siedhitze concentrirte Lösung des Salzes in Alkohol wird nach Erkalten sehr zähe und zeigt in Verlauf eines Tages keine Krystallisation, während einer kalten Nacht aber war alles zu einer amorphen, wenig feuchten, Masse erstarrt. Dieses Alkohodat bestand aus

2 At. salpetersauren Kalk . .	20,5
5 — Alkohol	14,375
1 At. Alkohodat	34,875.

In einer andern concentrirten Lösung bemerkte ich einige unregelmäßige Krystalle, deren Menge indeß zur Untersuchung zu gering war; doch geht wenigstens daraus hervor, daß auch dieses Alkohodat krystallisirbar ist.

4) Manganprotochlorid-Alkohodat.

Wird das Manganprotochlorid in einer Glasröhre roth geglühet, so wird es leicht, brüchig, röthlich. Alkohol löst eine große Menge davon auf. Aus der in der Siedhitze gemachten Lösung krystallisirt das Alkohodat beim Erkalten in Tafel mit abgestumpften Kanten. Es besteht aus

1 At. Manganprotochlorid . .	8
3 — Alkohol	8,625
1 At. Alkohodat	16,625.

5) Zinkchlorid-Alkohodat.

Das Zinkchlorid löst sich leicht in Alkohol; die Lösung hat eine hellgelbliche Farbe, sie kann sehr concentrirt werden und wird beim Erkalten zähe, nach und nach bilden sich darin einzelne kleine undeutliche Krystalle. Eine solche zähe Lösung enthielt auf 7 Alkohol 20 Chlorid. Diese geringe

Menge Alkohol ist sehr merkwürdig, und es wurde nicht mehr Alkohol ausgegeben, wenn das Chlorid fast roth geglühet wurde und begann sich zu verflüchtigen, auch entzündete es sich nicht, wenn es so erhitzt einer Lichtflamme ausgesetzt wurde. Diese krystallinische Materie ließ sich nur schwierig zwischen Papier trocknen, hatte dann eine gelbliche Farbe und die gewöhnliche Weichheit der Alkohodate. Sie bestand aus

2 At. Zinkchlorid	. . .	17,5
1 — Alkohol	. . .	2,875
1 At. Alkohodat		20,375.

Das Magniumchlorid und das Eisenprotochlorid gaben ähnliche Verbindungen mit Alkohol, doch erhielt ich sie in zu geringer Menge, um sie untersuchen zu können. Das Eisenchlorid hält den Alkohol mit großer Kraft zurück, und dieser wird beim Erhitzen zum Theil zersetzt, wie solches bei vielen andern Chloriden der Fall ist. Da ich keine reine Oxyde der Alkalimetalle besaß, sondern nur als Hydrate dieselben mit Alkohol behandeln konnte, so schien sich dadurch kein Alkohodat zu bilden; eben so verhielten sich die in Alkohol löslichen Pflanzensäuren. Wahrscheinlich werden noch mehr Salze Alkohodate bilden können, besonders Metallchloride. Das größeste Hinderniß ihrer Bildung besteht aber in der Schwierigkeit und oft in der Unmöglichkeit, die Salze völlig wasserleer zu machen, ehe sie mit dem Alkohol in Berührung zu setzen sind.

6) Ueber das Salpetergas.

Die Eigenschaften der Hydrate und Alkohodate scheinen mir auf mehre anomale Verhältnisse dieser merkwürdigen Verbindung einiges Licht zu werfen. Nach Dr. Henry absorbiren 100 Vol. Wasser 5 Vol. dieses Gases. Priestley und Davy fanden, daß gewisse Metallsalze, beson-

ders Eisenoxydulsalze, dieses Gas in großer Menge absorbiren können, und beim Erhitzen den größten Theil unzersetzt wieder ausgeben. Die Absorbtion des Gases durch diese Salze rührt weder von dem Oxygen noch vom Wasser her, denn wenn das Protomuriat durch Erhitzen zum Protochlorid geworden, so absorbirt es in diesem trocknen Zustande das Azotdeutoxydgas, obwohl in geringer Menge, zu ohngefähr $2\frac{2}{3}$, und die geistige Lösung des Chlorides, wo weder Oxygen noch Wasser vorhanden, scheint noch mehr des Gases absorbiren zu können, als die wäßrige; denn eine solche mit dem Gase gesättigte Lösung giebt noch fast vor dem Siedpunkte des Alkohols alles Gas unzersetzt wieder aus, und dieses beträgt beinahe das 23fache des Volums des Alkohols.

Wahrscheinlich ist diese Absorbtion des Azotdeutoxydgases durch das Eisenprotochlorid analog der Absorbtion des Alkohol- und Wasserdunstes durch diesen Körper. Die Absorbtion des Azotdeutoxydgases kann von einer Tendenz des Eisenchlorides abhängen, in einer Atmosphäre dieses neutralen Oxydes auf ähnliche Weise zu deliquesciren. Bei einer sehr niedrigen Temperatur, die wir vielleicht nicht in unserer Gewalt haben hervorzubringen, würde das Eisenprotochlorid wahrscheinlich dieses Gas in hinreichender Menge absorbiren, um das Ansehn der Deliquescenz zu zeigen und eine den Alkohodaten oder Hydraten analoge Zusammensetzung geben.

Man kann auch einen Grund dafür darin finden, daß die wäßrige und geistige Lösung des Chlorides mehr des Gases absorbiren als das Chlorid selbst. Wir haben oben gesehen, daß der Alkohol des Alkohodates des Calciumchlorides bei einer Hitze von 250° F. völlig ausgetrieben wird, wenn kein Wasser vorhanden war, aber bei Gegenwart des letzten noch bei einer Temp. von 400 — 500° F. Alkohol

zurückgehalten wurde; auf ähnliche Weise möchte auch das Eisenchlorid durch Vermittlung des Alkohols oder des Wassers das Gas kräftiger zurückhalten können, als das trockne Chlorid, und die zurückhaltende Kraft kann immer als eine Anzeige der Stärke der absorbirenden gelten. (The philos. Mag. and Annals of Philos. IV. Herr Graham hat die neuen Verbindungen Alcoate genannt, um den Ausdruck Vinate zu vermeiden, der an die Sulfovinate und weinsauren Salze überhaupt erinnern könnte. Da der Ausdruck Alcoat mir nicht gut gewählt scheint, und Alkoholat eine andere Bedeutung erhalten hat, besonders in der Pharmacie, so habe ich zur Bezeichnung der von Herrn Graham entdeckten Verbindungen in festen Verhältnissen zwischen Alkohol, Salzen u. s. w. den Namen Alkohodat passender gehalten. Br.).

Zur Erforschung des Arsenikgiftes in höchst geringer Gegenwart;

vom

Apotheker Dr. Zier in Zerbst,

Ehrenmitglied des Vereins.

Eine in der Art merkwürdige Vergiftungsgeschichte, daß für die beabsichtigte Tödtung anfangs weißer Arsenik, dann, nachdem dieser ohne weitere Erfolge ausgebrochen, gelber Arsenik angewendet worden war, und endlich da nach dieser Gabe der Tod nicht erfolgte, der Mörder den Tod durch Verblutung herbeiführte, gab dem mit der chemischen Untersuchung des übersandten Magens u. s. w. des Todten Beauftragten, Veranlassung, einiges für diesen Gegenstand Neues zu beobachten.